

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256486

(P2000-256486A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	1 0 1 4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/36		B 0 1 D 71/36	4 F 0 7 1
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
// C 0 8 L 27/12		27/12	4 L 0 4 8
29/10		29/10	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-62243	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成11年3月9日(1999.3.9)	(72)発明者	佐久間 雄一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	平野 利徳 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 補強された陽イオン交換膜

(57)【要約】

【課題】 膜中の犠牲系溶出孔からの陽極液の漏れを防ぐことで、容易に電解槽に装着できるイオン交換膜を提供する。

【解決手段】 強化系及び犠牲系、又は強化系のみから構成された平織強化織布を有し、かつ断面が膜平面方向に扁平な犠牲系溶出孔を有するイオン交換膜。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 強化糸及び犠牲糸、又は強化糸のみから成る平織強化織布を有し、かつ断面が膜平面方向に扁平な犠牲糸溶出孔を有するイオン交換膜。

【請求項2】 犠牲糸がポリエチレンテレフタレートマルチフィラメントからなり、その犠牲糸断面が膜平面方向に扁平である、請求項1に記載のイオン交換膜。

【請求項3】 犠牲糸のうち経糸の撚数が0～350回/m、緯糸が無撚である請求項1、ないし2に記載のイオン交換膜。

【請求項4】 犠牲糸が20～50デニールの太さを有し、かつ4～8本の円形断面フィラメントからなる、請求項1、ないし3に記載のイオン交換膜。

【請求項5】 犠牲糸の経糸沸水収縮率が6%以上、緯糸沸水収縮率が3%以下である請求項1、ないし4に記載のイオン交換膜。

【請求項6】 平織強化織布の厚みが30～80μmである請求項1、ないし5に記載のイオン交換膜。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する利用分野】本発明は電解用イオン交換膜、更に詳しくは、塩化アルカリ水溶液の電解に使用される強化糸、犠牲糸からなる織布で補強されたイオン交換膜に関する。特に膜中の犠牲糸溶出孔からの陽極液の系外への漏れを防いだ電気化学的性質および機械的強度に優れた含フッ素系イオン交換膜に関する。

**【0002】**

【従来の技術】塩化アルカリ金属電解用隔膜に使用される固体電解質としては、パーフルオロカーボンカルボン酸層とパーフルオロカーボンスルホン酸の少なくとも2層以上の積層膜が有効であることは当該分野で公知である。これらイオン交換膜には高い電流効率、低い膜電気抵抗、及び取り扱いが容易であることが要求され、そのためには、膜が十分な機械強度を有することが必須である。しかしながら、これらパーフルオロカーボン系フィルムは引裂強度が低く、そのままでは長期の使用に耐えられないため、通常は強化織布等の補強材を該フィルムに埋め込んで引裂強度を向上させている。

【0003】しかし、一般的な補強材はイオン不透過性であり、該フィルム中に補強材を埋め込むと、電解の際、実効通電面積の減少及びそれに伴う電解電圧の上昇を招く結果となり、この傾向は、補強効果を高めるため組織を密にする程、或いは補強材を構成する糸を太くする程一層顕著となる。又、糸を太くすることは、それ自体を包み込むための膜の樹脂量の増大を意味し、更に膜の電気抵抗が増えることにつながる。

【0004】この様な相反する膜の高い機械的強度と膜の低い電気抵抗の関係を克服するために従来種々の試みがなされてきた。まず、織物組織を粗くして、開口率（織物組織の全面積に対するウインドウ（繊維間空隙）

の合計面積を百分率で表示したもの）を大きくする方法が試みられている。一般に、高電流密度下での塩化アルカリ金属電解では、開口率を70%以下にすると、膜の実効通電面積が不足し、膜の電気抵抗の増大のみならず、不純物の移動が局部的に増加し、膜の電流効率低下を引き起こす。そのため、通常70%以上の開口率は必要と考えられている。

【0005】そこで高い機械強度と、大きい開口率を併せ持つ強化織布を得る試みとして、織布を目ズレ耐性の高い絡織とし、使用する糸もパーフルオロポリマーマルチフィラメントの特定デニール糸に限定した膜（特開昭61-7338）や、次いで、パーフルオロポリマー強化糸及びアルカリ溶液により溶解可能な犠牲糸を混織した平織織布を製織した後、犠牲糸を溶解し残存した強化糸のみを積層フィルム間に挿入する方法が提案されている（特開昭64-55393）。しかし、これらの手法を用いても、開口率は70%程度が限界であり、それ以上の開口率を達成しようとした場合、織布開口部分の目ズレが生じ、織布製造や積層フィルムへの挿入が困難になる。

【0006】更に、犠牲糸を用いる代わりに、市販されたPTFE多孔質糸を改良し、見掛け比重を高めた糸を使用した織布も提案されているが、やはり、強化糸単独では高開口率化には限界がある（特開平3-217427）。そこで、パーフルオロポリマー強化糸、及び電解槽内での使用時、又は酸、ないしアルカリ等の化学的処理で溶解可能な犠牲糸を混織してなる平織強化織布を積層フィルム間挿入し、その後織布中の犠牲糸を上記化学的処理で溶解する方法が提案されている（特開平1-308435、特開昭63-113029）。この織布は犠牲糸を混織することにより、強化糸部分の開口率が高い場合にも良好な目ズレ耐性を保持している。更に膜中で犠牲糸を溶解するため、犠牲糸により本来占有されていた部分において膜中に空孔（以下、犠牲糸溶出孔）が生ずる。又、膜中の織布の位置を膜の陽極液に接する側に近づけることで膜表面に微小な亀裂（以下、貫通孔）を生じさせ、この貫通孔を通じて陽極液を膜内部に導くことで、強化糸によりイオンの透過が遮蔽された部分や犠牲糸溶出孔が存在する層に陽極液を満たすことができ、ひいては、膜の電気抵抗を下げるができる。

【0007】しかしながら、この犠牲糸溶出孔は織布全体、即ち膜全体に渡って繋がっており、電解槽での使用時に、膜を電解槽へ固定しているフランジ外に陽極液の一部が浸み出し、膜の縁からの陽極液漏洩を引き起こすという問題がある。この槽外への陽極液の漏れは電解槽の腐食及びガスケットの劣化を促進させる。このため、電解槽への膜装着時、ガスケットにペースト状のシリコンシーラントやフッ素系グリースを塗布し、フランジ部分での溶出孔を塞ぐことで防ぐ方法が取られているが、電解槽の形状により塗布に手間がかかり、塗布厚みが均

一でない場合は通電部分や電解槽内にシーラントやグリースがはみ出すという問題点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は膜中に犠牲糸の溶解した跡にできる溶出孔を有し、かつ電解槽使用時にこの溶出孔から膜外への陽極液漏洩の無い平織強化織布を使用したイオン交換膜を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記問題点を解決するため鋭意研究の結果、平織強化織布を構成する犠牲糸の溶解跡に形成される溶出孔の断面形状を膜平面方向に扁平にした場合、上記課題を解決する上で、著しい効果を有することを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】以下、本発明につき詳述する。本発明の平織強化織布は、補強材として積層電解膜の層間に挿入され、膜の補強材としての役割を果たすものであり、強化糸と犠牲糸とからなる織物である。強化糸は、後述する手法により犠牲糸を溶解後、織布を構成する残存糸として電解膜の強度保持や寸法変化を抑制する働きがある。又、膜の電解槽における使用条件、例えば、食塩電解における、高温、かつ塩素、次亜塩素酸ナトリウム、及び高濃度の水酸化ナトリウム存在下で耐性を持つものが好ましい。これら力学物性、耐熱性、耐薬品性を満たす糸としては、例えば、パーフルオロカーボン系が好適である。更に、膜の引裂強度の向上を考慮した場合、好ましい形態として、特公昭56-17216に開示されているポリテトラフルオロエチレンから成る高強度多孔質シートをテープ状にスリットした50〜200デニールのテープヤーンを使用してもよい。

【0011】強化糸断面は膜の折り曲げ強度を確保する目的、及び強化織布の厚みを薄くする目的で、適切なアスペクト比（ヤーンの幅／厚みで定義される扁平比）を有することが好ましく、その比は2〜20、特に3〜10が好ましい。糸の扁平化は通常、製織後加熱された金属ロール間でのカレンダー処理により施される。犠牲糸は電解槽での使用時、又は酸、ないしアルカリの化学的処理でその一部、あるいは全てが溶解し、その溶解跡に空孔（犠牲糸溶出孔）を生ぜしめるものである。犠牲糸の素材としてはポリエチレンテレフタレート、レーヨン、セルロース等が使用されるが、種類の豊富なポリエチレンテレフタレートマルチフィラメントが特に好ましい。

【0012】犠牲糸溶出孔からの陽極液の漏れを防ぐためには、電解槽フランジ部分で犠牲糸溶出孔を押し潰し、そのフランジ外へ向けた開口部を完全に塞ぐ必要がある。本発明では、電解槽フランジ部分で押し潰し易い犠牲糸溶出孔形状として、その断面が膜平面方向に扁平でなければならない。これに応じて、強化織布を構成するマルチフィラメント犠牲糸の断面も全体として織布平

面方向に扁平となるよう、マルチフィラメントの集合形態を制御する必要がある。ここで、膜（織布）平面方向に扁平な断面とは、断面形状が概略楕円形であって、その楕円を規定する長軸が膜（織布）平面に対して概略平行であることを意味する。特に好ましいマルチフィラメント集合形態は、図1に示すように、フィラメントが互いに織布厚方向に重なり合うことなく織布平面内に並列している形態である。

【0013】上記のマルチフィラメント犠牲糸の集合形態を制御する方法との一つとして、製織時の犠牲糸捻数を定めることが挙げられる。経糸は製織性を考慮し1m当たり0〜350回の撚りを、緯糸は無撚で製織されることが好ましい。捻糸数があまりに多いと、撚りによる単糸同士の重なりが多くなり、犠牲糸断面の扁平性が失われる。経糸は必要に応じ糊付やインターレース加工も付与できる。

【0014】更に、フィラメント数を4〜8、かつその断面を円形にすることで、強化織布製織後の犠牲糸を織布平面内に並列させることができる。フィラメント数がこれより少ない場合、フィラメント1本当たりのデニール数が増加し、フィラメントを並列させても、犠牲糸断面の扁平性が劣る。一方、フィラメント数が多すぎると捻糸数が低くても、フィラメント同士の重なり合いが増加する。又、フィラメント同士の接触点を増やし、犠牲糸溶解跡に連続的な空間を残すためにも、フィラメント断面が円形であることが望ましい。

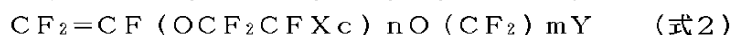
【0015】犠牲糸の太さは織布全体の厚み、開口率により変わるが、通常20〜50デニールが好ましい。20デニールより細い場合は十分な溶出孔としての空間が得られない。一方、50デニールよりも太い場合は織布全体の厚みが厚くなり、犠牲糸溶出孔を押し潰し難くなる。本発明の織布における、強化糸の打ち込み本数は使用する強化糸の太さや目的とする織布の開口率によって異なるが4〜20本/吋である。更に100〜150デニールのヤーンに限定した場合、8〜16本/吋が好ましい。又、強化糸と犠牲糸の打ち込み数比は、犠牲糸が強化糸の偶数倍であることが必須である。奇数本の場合、犠牲糸の溶解後、強化糸の経糸と緯糸の絡み合いが失われ、両者が互いに平面的に交錯するのみで平織組織が形成されず実用的で無い。その比は強化糸1に対し2〜10倍である。製織上の問題点及び目ズレの問題から強化糸、犠牲糸合わせて60〜100本/吋が好ましい。

【0016】犠牲糸溶出後の強化糸の繊維間隙に基づく織布の開口率は70〜90%が好ましく、特に80〜90%が適当である。70%より小さい場合は膜の電解電圧の上昇が起こるだけでなく、強化糸により区切られた部分の実質電流密度が高くなり、電流効率の低下を招くおそれがある。一方90%より大きい場合には織布による膜の補強効果が低下する。

【0017】なお、この開口率は通常光学顕微鏡を使用した写真撮影で確認することができる。上述の手法で得られた強化織布は製織後、犠牲糸断面及び強化糸断面の扁平性を更に向上させるため、200℃以上の温度で平滑化処理することが好ましく、処理後の厚みは好適には30～80μである。織布が厚すぎると、犠牲糸断面の扁平性が劣ると同時に、膜の平滑性が悪化する可能性がある。織布の平滑化には、特に制限は無いが、熱ロールや熱板等が一般的に用いられる。特に、好ましい方法としては、織布の経糸方向に張力を付与しながら、加熱さ

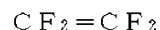


(ここでX<sub>a</sub>、X<sub>b</sub>=F、Cl、H、又はCF<sub>3</sub>)

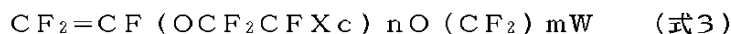


(ここでX<sub>c</sub>=F、又はCF<sub>3</sub>、m=1～3の整数、n=0又は1、Yはアルカリ性媒体中にて加水分解されカルボン酸基となる前駆体であり、カルボン酸エステル基—COOR(R=炭素数1～4の低級アルキル基)、シアノ基—CN、酸ハライド—COZ(Z=ハロゲン原子)の中から選ばれる。)

通常好適には(式1)で表される単量体として下記のもの

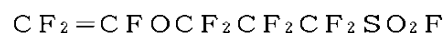
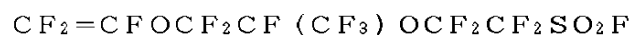
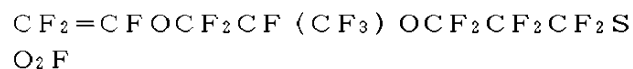


(式2)で表される単量体としてはカルボン酸エステル基が採用され代表例として以下のものが示される。



(ここでX<sub>c</sub>=F、又はCF<sub>3</sub>、m=1～3の整数、n=0、1又は2、Wはアルカリ性媒体中にて加水分解されスルホン酸基となる前駆体であり、ハロゲン化スルフォニル基—SO<sub>2</sub>X<sub>d</sub>(X<sub>d</sub>=F、Cl、Brから選ばれる)、或いはアルキルスルホン酸—SO<sub>2</sub>R(R=炭素数1～4の低級アルキル基)から選ばれる。)

通常好適には(式3)の単量体はスルフォニルフルオリド基を持ったものが採用され、代表例として下記単量

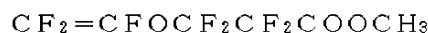


イオン交換容量としては膜強度、生成する水酸化アルカリ中の塩分濃度の低減を目的として、(式3)の構造及び加水分解条件、更にアルカリ濃度により異なるが、例えばCF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>との共重合体においては0.9～1.0、★50

\*め、一般的な沸水収縮率6%以上のポリエチレンテレフタレート糸を、張力の付与できない緯糸には、沸水収縮率3%以下の低収縮率ポリエチレンテレフタレート糸が使用できる。

【0018】塩化アルカリ電解用イオン交換膜は、電気抵抗は高いが高電流効率を示すカルボン酸基から成る層及び低い電気抵抗を示すスルホン酸基から成る層の複層構造を取ることが有用であることは良く知られている。又、特開平5-98486に示す様に特定含水率を有する3層構造の膜が低い電解電圧、高い電流効率、高強度の膜を提供する上で重要である。

【0019】本発明で用いられる陰極に面する第1層のカルボン酸を有する層は下記(式1)及び(式2)のそれぞれ選ばれた少なくとも2種類の単量体の共重合体から成る。



イオン交換容量としては、高い電流効率、生成する水酸化アルカリ中の塩分濃度の低減を目的として、(式2)単量体の構造及び加水分解条件、更にアルカリ濃度により異なるが、例えばCF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>との共重合体においては0.7～0.95meq/gが好ましい。更に第1層の厚みは5～40μ、好ましくは10～30μである。

【0020】第2層のスルホン酸基を有する層は(式1)と下記(式3)のそれぞれ選ばれた2種類の単量体の共重合体から成る。

★1meq/gが好ましい。又、第1層カルボン酸層との電解中層間剥離を防止するため、第1層とのイオン交換容量の差はできるだけ小さい方が好ましい。更に第2層の厚みは強度支配するため60～100μ、好ましくは70～90μである。

【0021】第3層のスルホン酸基を有する層は第2層と同じ構造のポリマーから選択されるのが好ましく、同じイオン交換容量、或いは電解電圧を低減させる目的で、第2層よりも高いイオン交換容量が好適である。更に第3層の厚みは犠牲糸溶出孔内に陽極液を浸入させるために必要な貫通孔を膜表面に効果的に形成させるためにも、10～30μが好ましい。30μ以上の場合貫通孔が形成されず、溶出孔に陽極液が供給されないため膜抵抗が増加する。

【0022】本発明の膜の製法は公知の技術、例えば熱プレス成型、ロール成型、押出成型等により可能であるが、特に好ましい方法としては、第1層と第2層を共押出法によりフィルム化し、第3層は単層押出法にてフィ

ルム化し、例えば特開昭56-99234により開示されている加熱源及び真空源を有しその表面に多数の細孔を有する平板又はドラム上に透気性を有する耐熱性の離型紙を会して第3層フィルム、カレンダーした平織強化織布、第2/1複合フィルムの順に積層し、各ポリマーが熔融する温度下で減圧により、各層間の空気を除去しながら一体化する方法である。ここで第1層と第2層を共押出することは界面の接着強度を高めることに寄与している。又減圧下で一体化する方法は加熱プレス法に比べて強化織布上の第2層の厚みが大きくなり、第3層にも十分食い込むため膜表面へ貫通孔を形成させ易いという利点を有する。

【0023】一体化した積層物を加水分解してイオン交換膜とする方法は公知の条件にて可能である。好ましい方法の一例として、特開平1-140987に開示されている様な水溶性有機化合物とMOH(M=アルカリ金属)を用いた加水分解法がある。上記の手法で得られた電解膜は必要に応じて陰極側表面及び陽極側表面にガス付着防止のための無機物コーティング層を有しても良い。該コーティング層は公知の方法にて実施することが可能であり、例えば特開平3-137136に開示されている測定の無機酸化物の微細粒子をバインダーポリマー溶液に分散した液をスプレーにより塗布する方法が好適である。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例にて本発明を更に詳細に説明する。

【0025】

【実施例1】強化糸としてポリテトラフルオロエチレン製(PTFE)150デニールのテープヤーンに900回/mの撚りをかけ糸状とした。犠牲糸として経糸に沸水収縮率6%以上、30デニール6フィラメントのポリエチレンテレフタレート(PET)糸に200回/mの撚りをかけ、緯糸に沸水収縮率3%以下、35デニール8フィラメントのポリエチレンテレフタレート製(PET)糸を撚合せずに準備した。これらの糸を使用し、強化糸PTFEが16本/時、犠牲糸PETがPTFEに対し4倍の64本/時になるような平織強化織布を製織した。この織布の厚みは100μであった。

【0026】製織後2本の加熱された金属ロール間を通して織布の厚みを68μに平滑化した。該織布のPTFE強化糸のみの開口率は75%であった。この織布の表面及び断面観察の結果、マルチフィラメント犠牲糸の断面形状は織布平面方向に扁平であり、経緯糸共にフィラメントが互いに膜厚方向に重なり合うことなく並列している形態であった。

【0027】 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ の共重合体で等量重量1100のポリマー(A)、及び $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の共

重合体で等量重量1030のポリマー(B)、及びポリマー(B)と同じ構造で等量重量950のポリマー

(C)を準備し、2台の押出機、共押出用Tダイ、及び引き取り機を備えた装置によりポリマー(A)およびポリマー(B)を使用し、ポリマー(A)層の厚みが25μ、ポリマー(B)層の厚みが90μの2層フィルム(a)を得た。更に単層Tダイにより25μのポリマー(C)のフィルム(b)を得た。

【0028】内部に加熱源及び真空源を有し、その表面に多数の微細孔を有するドラム上に透気性のある離型紙、フィルム(b)、強化織布、ポリマー(B)が織布側に面するように2層フィルム(a)を順番に積層し230℃の温度及び-600mmHgの減圧下で中間の空気を排除しながら一体化し複合膜を得た。水とエタノールの50/50重量部の混合溶液に等量重量が950の $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ の共重合体を加水分解してなるスルホン酸基を有するフッ素系重合体を5wt%溶解させた。その溶液に1次粒子径0.02μの酸化ジルコニウム20wt%を加えボールミルにて均一に分散させた懸濁液を得た。この懸濁液を前記複合膜の両面にスプレー法により塗布し乾燥するさせることにより、無機物層を形成させた。

【0029】この膜をジメチルスルホキシド(DMSO)30wt%、水酸化カリウム(KOH)15wt%を含む水溶液中で90℃の温度で60分間加水分解し、水洗後25℃の2%重曹で平衡処理を行った。加水分解後犠牲糸は全て溶解しており膜の開口率は80%であった。この膜の断面を観察したところ、犠牲糸溶出孔の形状も強化織布を構成するマルチフィラメント犠牲糸と同じ扁平形状を有していた。

【0030】更にフィルム(b)表面を電子顕微鏡にて観察したところ、経緯犠牲糸の交点上で微小な亀裂が形成されていた。通電面積270dm<sup>2</sup>の電解槽において無機物層を塗布したイオン交換膜のカルボン酸側に低水素過電圧陰極を、スルホン酸側には低塩素過電圧陽極を配置させ、ガスケットを介しシリコンシーラントを塗らずに、面圧18kg/cm<sup>2</sup>で油圧プレス機により締め付けた。その後陽極側に塩化ナトリウム水溶液205g/lに調整しつつ供給し、陰極側のアルカリ濃度を32%に保ちつつ40A/dm<sup>2</sup>、温度90℃の条件で電解を行った。電解中にフランジ外の陽極側膜表面及び断面からの陽極液の漏れは認められなかった。

【0031】

【実施例2】強化糸としてポリテトラフルオロエチレン製(PTFE)100デニールのテープヤーンに1000回/mの撚りをかけ糸状とした他は、「実施例1」と同様にして平織強化織布を製織した。この織布の厚みは80μであった。その後加熱ロールにより53μに平滑化した。織布のPTFE強化糸のみの開口率は78%で

あった。

【0032】この織布の表面及び断面観察の結果、マルチフィラメント犠牲系の断面形状は織布平面方向に扁平であり、経緯糸共にフィラメントが互いに膜厚方向に重なり合うことなく、並列している形態であった。この織布を使用し「実施例1」と同様の方法、条件で複合膜を作製した結果、加水分解後膜の開口率は81%であった。この膜の断面を観察したところ、犠牲糸は全て溶解しており、溶出孔の形状も強化織布を構成するマルチフィラメント犠牲糸と同じ扁平形状を有していた。

【0033】更にフィルム(b)表面を電子顕微鏡にて観察したところ、経緯犠牲糸の交点上で微小な亀裂が形成されていた。その後「実施例1」と同様の条件で電解した結果、電解中にフランジ外の陽極側膜表面及び断面からの陽極液の漏れは無かった。

【0034】

【比較例1】強化糸としてポリテトラフルオロエチレン製(PTFE)200デニールのテープヤーンに750回/mの撚りをかけ糸状とした。犠牲糸として経緯糸双方に沸水収縮率3%以下、30デニール12フィラメントのポリエチレンテレフタレート製(PET)糸に400回/mの撚りをかけた。これらの糸を使用し強化糸PTFEが16本/時、犠牲糸PETがPTFEに対し4倍の64本/時になるような平織混織織物を製織した。その後2本の加熱された金属ロール間を通して100μの厚みに平滑化した。該強化織布のPTFE強化糸のみ開口率は75%であった。

【0035】この織布の表面及び断面観察の結果、マルチフィラメント犠牲糸の断面形状は織布平面方向に扁平になっておらず、経緯糸共にフィラメント同士が膜厚方向に重なり合う円に近い状態であった。この織布を使用し「実施例1」と同様の方法、条件で複合膜を作製した結果、加水分解後膜の開口率は78%であった。

【0036】この膜の断面を観察したところ、犠牲糸は全て溶解しており、溶出孔の形状も強化織布を構成するマルチフィラメント犠牲糸と同じ円形の形状を有していた。更にフィルム(b)表面を電子顕微鏡にて観察したところ、経緯犠牲糸の交点上で微小な亀裂が形成されていた。その後「実施例1」と同様の条件で電解した結果、通電前及び電解中にフランジ外の陽極側膜表面及び断面からの陽極液の漏れが観察され、一部はつらら状に結晶化していた。

【0037】

【比較例2】強化糸としてポリテトラフルオロエチレン製(PTFE)100デニールのテープヤーンに10

00回/mの撚りをかけ糸状とした。犠牲糸として経糸に沸水収縮率6%以上、30デニール18フィラメント、フィラメントがW型断面を持つポリエチレンテレフタレート製(PET)糸に200回/mの撚りをかけ、緯糸は経糸と同じ種類のポリエチレンテレフタレート製(PET)糸を撚糸せずに準備した。これらの糸をそのまま使用し、強化糸PTFEが16本/時、犠牲糸PETがPTFEに対し4倍の64本/時になるような平織混織織物を製織した。この織布の厚みは85μであった。

【0038】製織後2本の加熱された金属ロール間を通して54μの厚みに平滑化した。該強化織布のPTFE強化糸のみの開口率は75%であった。この織布の表面及び断面観察の結果、マルチフィラメント犠牲糸の断面形状は織布平面方向に扁平になっていなかった。又、経緯糸共に膜厚方向にフィラメントが分散して重なり合い、織布平面方向に並列していなかった。この織布を使用し「実施例1」と同様の方法、条件で複合膜を作製した結果、加水分解後膜の開口率は81%であった。

【0039】この膜の断面を観察したところ、犠牲糸は全て溶解しており、溶出孔の形状も強化織布を構成するマルチフィラメント犠牲糸と同じ円形の形状を有していた。更にフィルム(b)表面を電子顕微鏡にて観察したところ、経緯犠牲糸の交点上で微小な亀裂が形成されていた。その後「実施例1」と同様の条件で電解した結果、通電前及び電解中にフランジ外の陽極側膜表面及び断面からの陽極液の漏れが観察され、一部はつらら状に結晶化していた。

【0040】

【発明の効果】本発明の強化織布は犠牲糸溶出孔形状を織布平面方向に扁平化することで、その溶出孔が電解槽フランジ部分で押し潰れ易くなり、フランジ外への陽極液の漏れを防止する効果がある。これにより、従来塗布していたシリコンシーラントやフッ素系グリース塗布が不要となり、容易に電解槽への装着が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の加水分解前イオン交換膜一部断面模式図

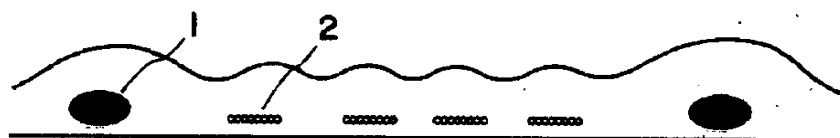
【図2】比較例1の加水分解前イオン交換膜一部断面模式図

【図3】比較例2の加水分解前イオン交換膜一部断面模式図

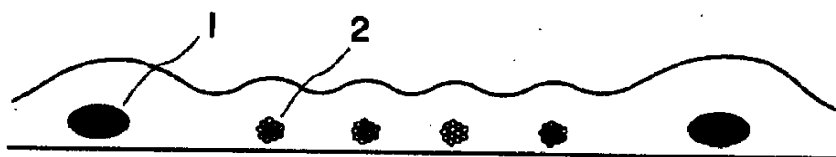
【符号の説明】

- 1 ポリテトラフルオロエチレン強化糸
- 2 ポリエチレンテレフタレート犠牲糸

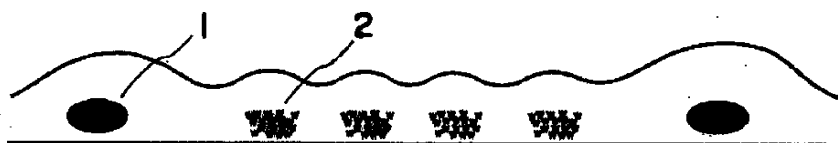
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

D 0 3 D 15/06

識別記号

F I

D 0 3 D 15/06

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4D006 GA16 KE12P KE16P KE18P  
 MA03 MA07 MA09 MA10 MA13  
 MA24 MA31 MA40 MB12 MB15  
 MC03X MC28X MC30X MC48X  
 MC72X MC74X NA45 NA46  
 NA50 NA54 PB12  
 4F071 AA26X AA27C AA27X AA30X  
 AA46C AH19 FA05 FA06  
 FB01 FC07  
 4J002 AB01Y BD12W BD15W BD15X  
 BD17W BE04W CF06Y FA04X  
 FA04Y GD01  
 4L048 AA14 AA21 AA34 AA40 AA50  
 AB07 AB10 AB12 AB13 AB27  
 AB28 AC19 BA01 BA02 CA00  
 CA01 DA24 EB04

**PAT-NO:** JP02000256486A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2000256486 A  
**TITLE:** REINFORCED CATION EXCHANGE  
MEMBRANE  
**PUBN-DATE:** September 19, 2000

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SAKUMA, YUICHI	N/A
HIRANO, TOSHINORI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP11062243  
**APPL-DATE:** March 9, 1999

**INT-CL (IPC):** C08J005/22 , B01D071/36 ,  
C08L067/02 , C08L027/12 ,  
C08L029/10 , D03D015/06

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cation exchange membrane made proof against leak of an anolyte from its elution pores when used in an electrolytic cell, by making it contain a plain-weave reinforcing woven fabric comprising reinforcing yarns and sacrifice yarns or



comprising reinforcing yarns alone, and making it have a cross section in which the sacrifice yarn elution holes are flat in the direction of the plane of the membrane.

SOLUTION: This is an ion exchange membrane containing a plain-weave reinforcing woven fabric made from reinforcing yarns comprising polytetrafluoroethylene, having an aspect ratio of 2-20 and woven at a mount of 4-20 and sacrifice yarns comprising a polyethylene terephthalate multifilament, having a thickness of 20-50 denier and a filament count of 4-8 in a ratio of the mount of the reinforcing fibers to that of the sacrifice yarns of 1/(2 to 10), having a cross section in which the sacrifice elution holes are flat in the direction of the plane of the membrane, and of which the aperture ratio is made 70-90%. It is desirable that after having been woven, the reinforcing fabric is subjected to a flattening treatment at 200°C or above in order to improve the flatness of a cross section of a sacrifice thread and a cross section of the reinforcing yarn, and therefore it has a thickness of 30-80  $\mu\text{m}$  after it is treated. A multi-layer ion exchange membrane having a high current efficiency and a low electric resistance is useful in alkali electrolysis.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO